

На правах рукописи

**ЗАИРОВ РУСТЭМ РАВИЛЕВИЧ**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С  
ВОДОРАСТВОРИМЫМИ КАЛИКСАРЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ  
И ПОЛИПИРИДИНОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в ГОУ ВПО  
«Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Амиров Рустэм Рафаэлевич

Научный консультант: доктор химических наук, доцент  
Мустафина Асия Рафаэлевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Кузнецов Андрей Михайлович  
доктор химических наук, профессор  
Горбачук Валерий Виленович

Ведущая организация: Центр фотохимии РАН (г.Москва).

Защита диссертации состоится «\_\_\_» апреля 2009 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 при Казанском государственном университете им. В.И.Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18 (Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного университета им. В.И.Ульянова-Ленина. С авторефератом можно ознакомиться на сайте КГУ ([www.ksu.ru](http://www.ksu.ru)).

Автореферат разослан «\_\_\_» февраля 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доцент, к.х.н.

Казымова М.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** В последние десятилетия в координационной химии значительное внимание исследователей обращено к люминесцирующим комплексам лантанидов(III). Этот интерес обусловлен возможностью создания на их основе супрамолекулярных систем для разработки устройств хранения и передачи информации, различных молекулярных переключателей, проводов и сенсоров. Длительное время жизни возбужденного состояния, узкие эмиссионные полосы и большой стоксов сдвиг делают ионы лантанидов превосходными кандидатами на участие в самых высокотехнологичных материалах современной науки и техники.

Вследствие запрета f-f переходов по Лапорту, ионы лантанидов очень слабо поглощают свет, поэтому генерирование их возбужденного состояния является довольно серьезной проблемой. Для ее преодоления производится сшивка ионов лантанидов с ароматическими хромофорами. Таким образом, интенсивность люминесценции комплексов лантанидов в значительной степени определяется природой органического лиганда.

В последние годы было показано, что в качестве лиганда-“антенны” для ионов лантанидов могут быть использованы производные каликсаренов. Например, сульфонатные каликсарены и, особенно, сульфонатный тиакаликс[4]арен являются весьма эффективными “антеннами” для таких комплексов в водных растворах. Наличие дополнительных центров связывания в политопных молекулах каликсаренов открывает новые возможности дальнейшего развития и совершенствования люминесцентных характеристик как комплексов ионов лантанидов, так и материалов на их основе.

Комплексообразующая способность каликс[n]аренов в воде и мицеллярных растворах, а также сродство образующихся комплексов к мицеллам ПАВ разной природы до сих пор еще мало исследованы. Между тем, солюбилизация комплексов металлов мицеллами ПАВ также является способом модификации люминесценции.

Наряду с этим, каликсарены представляют собой перспективные макроциклические лиганды для экстракции в точке помутнения (ЭТП). ЭТП представляет собой сравнительно новую экологически безопасную (без использования токсичных и взрывоопасных органических растворителей) методику экстракции различных молекул и ионов из водных растворов в мицеллярную псевдофазу с последующим температурно-индуцированным фазовым разделением. Причем ее эффективность может в десятки раз превышать аналогичный показатель для жидкостной экстракции.

Таким образом, исследование комплексов ионов лантанидов на основе каликсареновых лигандов, несомненно, является актуальным направлением, и может быть полезным для развития координационной, супрамолекулярной и аналитической химии.

**Целью работы** является разработка подхода к созданию новых функциональных поликомпонентных супрамолекулярных систем с участием ионов лантанидов и водорастворимых каликсаренов. В частности, планируется создание высоколюминесцентных систем на основе комплекса *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена с ионом тербия(III). Для этого предполагается ввести молекулу или ион сенсibilизатора (тушителя) в комплекс *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена с ионом тербия(III) за счет инклюзивной способности верхнего обода *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена, или ввести данный комплекс в мицеллярную псевдофазу. Создание подобных систем является предпосылкой разработки методик мицеллярной экстракции с использованием ряда водорастворимых каликсаренов в качестве хелатирующих агентов.

Необходимыми этапами достижения поставленной цели является решение следующих задач:

- 1) изучить закономерности взаимодействия *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена и его комплекса с ионом тербия с трис-дипиридилатами Co(III), La(III), Gd(III) и Zn(II) в водных и водно-метанольных растворах, а также с мицеллами катионогенных, неионогенных и анионогенных ПАВ;
- 2) определение люминесцентных свойств образующихся в результате данного взаимодействия поликомпонентных супрамолекулярных комплексов;
- 3) выявление закономерностей экстракции ионов лантанидов(III) в точке помутнения неионогенного ПАВ с использованием *n*-сульфонатокаликс[*n*]аренов и каликс[4]резорцинаренфосфоновой кислоты в качестве хелатирующих агентов.

**Научная новизна** работы состоит в том, что **впервые:**

- доказано образование тройных комплексов иминовый лиганд - *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен – Ln(III) и гетерометаллических соединений  $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$  - *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен – Ln(III); показана структура, области существования, а также фотофизические свойства комплекса иминовый гость-сульфонатотиакаликс[4]арен – Tb(III);
- показано изменение конформации *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена из *конуса* в *1,2-альтернат* при взаимодействии с трисдипиридилатом цинка(II) в растворах;

- обнаружено тушение люминесценции тербиевого центра в комплексе  $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$  – *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен – Tb(III) за счет внутримолекулярного переноса энергии на энергетические подуровни Co(III);
- найдено, что при концентрациях к-ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) образуются ассоциаты люминесцирующего комплекса Tb-TCAS с к-ПАВ стехиометрического состава, которые характеризуются более интенсивной люминесценцией, чем исходный комплекс; включение комплекса Tb-TCAS в мицеллярные агрегаты к-ПАВ приводит к еще более интенсивной люминесценции;
- разработана методика мицеллярной экстракции (экстракции в точке помутнения - ЭТП) с использованием *n*-сульфонатокаликс[*n*]аренов, а также каликс[4]резорцинаренфосфоновой кислоты в качестве хелатирующих агентов.

### **Практическая значимость.**

- Синтез, доказательство образования, установление структуры и определение условий существования гетероядерных внешнесферных ассоциатов на основе *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена является вкладом в фундаментальные знания в области химии координационных соединений, супрамолекулярной химии, а также химии соединений включения.
- Полученные в рамках данной работы гетерометаллические комплексы могут быть использованы при разработке различных сенсорных систем, являются перспективными компонентами при создании светоизлучающих полимерных материалов для нелинейной оптики и электролюминесцентных диодов.
- Экстракция в точке помутнения с использованием каликсаренов в качестве хелатирующих агентов, может найти практическое применение при распознавании, количественном определении и предконцентрировании различных ионов, в том числе и ионов лантанидов при анализе их содержания в биологических жидкостях, что является практически важной задачей при использовании комплексов лантанидов в медицинской диагностике (томография).

### **На защиту выносятся**

- Закономерности образования и структура комплексов диимин - *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен – Ln(III) и  $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$  - *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен – Ln(III).
- Фотофизические свойства гетерометаллического комплекса  $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ -TCAS-Tb(III), а также тройного комплекса  $\text{dipy-TCAS-Tb(III)}$ .
- Экспериментальные данные по тушению люминесценции комплекса Tb(III) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном в водно-метанольном растворе при добавле-

нии трис-дипиридилата цинка вследствие конформационного перехода *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена от конуса к *1,2-альтернату*.

- Результаты исследования взаимодействия комплексов Tb(III) - *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен с мономерами и агрегатами ПАВ разной природы, а также влияние последних на люминесценцию ионов тербия в составе комплекса *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном.
- Закономерности экстракции в точке помутнения ионов La(III) и Gd(III) с использованием *n*-сульфонатокаликс[4,6,8]аренов и каликс[4]резорцинарен-фосфоновой кислоты в качестве хелатирующего агентов.

**Личный вклад** автора заключался в постановке целей и задач исследований, выборе объектов, методов исследования, проведении эксперимента, анализе и описании экспериментальных данных, обработке и обобщении результатов, а также формулировке выводов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на V Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2005), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005» (Москва, 2005), конференции “Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Саратов, 2005 г.), XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds (Kazan, 2005), International Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” (Tuapse, 2006), IV International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures” (Kazan, 2006), а также XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007).

**Публикации по работе.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах перечня ВАК, в том числе три из них в зарубежных химических журналах. Имеется 8 публикаций тезисов докладов конференций разного уровня, а также 2 публикации в сборниках.

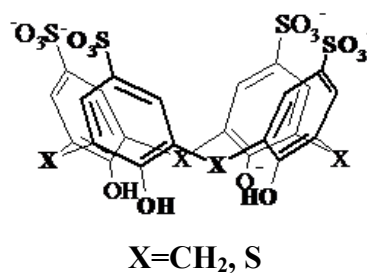
**Объем и структура работы.** Работа оформлена на 130 страницах, содержит 9 таблиц, 48 рисунков, а также библиографию, включающую 184 наименований.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Первая глава посвящена литературному обзору. Вторая глава представляет собой экспериментальную часть работы. Третья глава посвящена обсуждению собственных результатов. Далее по порядку идут выводы по проделанной работе, затем список литературы.

## Основное содержание работы

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны комплексы ионов лантанидов(III) с водорастворимыми сульфонатными каликс[n]аренами (SCA[4], SCA[6], SCA[8]) и тиа-аналогом SCA[4] – TCAS.



Для исследования закономерностей влияния ПАВ на физико-химические параметры изучаемых комплексов, использовали ПАВ различной природы: Brij-35 – оксиэтилированный додеканол ( $n_{\text{oe}}=23$ ), Tween 80 – оксиэтилированный олеилсорбитан ( $n_{\text{oe}}=20$ ), Triton X100 (TX100) – оксиэтилированный ( $n_{\text{EO}}=10$ ) изооктилфенол, СТАВ – бромид цетилтриметиламмония, СРyС – хлорид цетилпиридиния, Ethon – бромид этония, SDS – додецилсульфат натрия.

Основными методами исследования были ЯМрелаксация (ЯМР-спектрометр с рабочей частотой 15.006 МГц), ЯМР  $^1\text{H}$  (“Bruker Avance-600”), электронная спектроскопия (Perkin-Elmer Lambda 35), pH-потенциометрия (I-130), а также эмиссионная спектроскопия (FL3-221-NIR Jobin Yvon).

Константы равновесия рассчитывали методом компьютерного моделирования (программа CPESP).

### 1. Взаимодействие п-сульфонатотиакаликс[4]арена с комплексами металлов

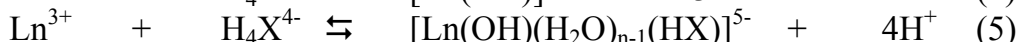
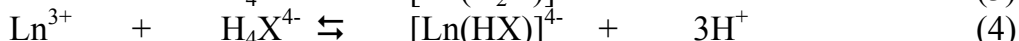
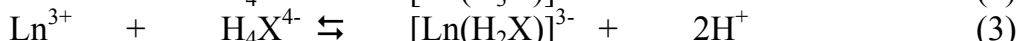
Комплексы  $[\text{LnL}_n]^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Tb}, \text{Gd}$ ;  $\text{L}=\text{dipy}, \text{phen}, \text{terpy}$ ;  $n=1,2$ ). Анализ соотношения энергетических уровней ионов лантанидов(III) и иминовых лигандов позволяет считать последние весьма подходящими лигандами для сенсбилизации люминесценции ионов лантанидов(III). Однако наличие молекул растворителя в ближайшем окружении ионов металлов в комплексах  $[\text{LnL}_n]^{3+}$  приводит к неэффективной люминесценции последних. Влияние молекул растворителя можно минимизировать за счет включения металлокомплекса в полость TCAS.

Комплексы ионов лантанидов(III) с иминовыми лигандами достаточно лабильны. В водных растворах они диссоциируют согласно равновесию:



По литературным данным при pH 2 координация ионов лантанидов идет по сульфонатным группам TCAS, при этом отщепление первого фенольного протона не влияет на координацию ионов лантанидов (равн. 2). Нами показано, что диссоциация последующих фенольных протонов заметно облегчается в присутствии ионов лантанидов (равн. 3-5).

использовались различные ионы лантанидов(III).



сульфонатотиакаликс[4]ареном.

lgK	La <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>
lgK <sub>(2)</sub> <sup>*</sup>	1.25±0.2	1.1±0.2	1.1±0.2
lgK <sub>(3)</sub>	-3.5±0.3	-3.9±0.2	-3.54±0.1
lgK <sub>(4)</sub>	-9.6±0.2	-8.8±0.1	-8.83±0.1
lgK <sub>(5)</sub>	-16.5±0.3	-17.0±0.2	-17.02±0.2

\* - литературные данные.

Известно, что TCAS взаимодействует с иминовыми лигандами - образует комплексы типа гость-хозяин. В кислых средах (при pH 2) величина  $\lg\beta$  (где  $\beta$  константа связывания TCAS с *dipy* и *phen*) составляет 3.12 и 3.7 лог.ед., а в нейтральных (при pH 7.2) 1.76 и 2.45 лог.ед. соответственно. Поэтому невозможно предугадать, что будет происходить в растворе в случае одновременного присутствия трех компонентов: иона Ln(III), TCAS и иминового лиганда. Между тем, обнаружение существования трехкомпонентного комплекса в растворе, и определение его структуры, является важной задачей.

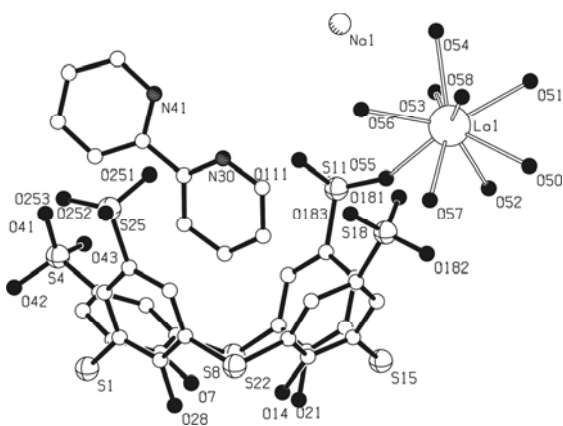


Рис. 1. Геометрия комплекса, полученного из водного раствора  $[\text{La}(\text{dipy})_2]^{3+}$ , в кристалле, атомы водорода не показаны.

Смешение эквимольных количеств TCAS и  $\text{La}(\text{dipy})_2(\text{NO}_3)_3$  (pH 3.8) приводит к выпадению кристаллического осадка, структура кристаллов которого была установлена методом РСА. По этим данным в кристалле существует смешанный комплекс, в котором молекула 2,2'-дипиридила включена в полость сульфонатотиакаликс[4]арена, в то время как ионы  $\text{La}(\text{III})$  координируются по сульфонатным группам TCAS (рис. 1).

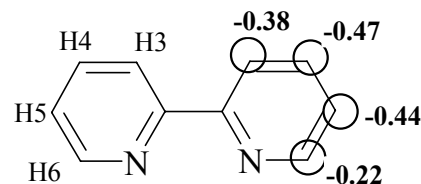
Данные ЯМ-релаксации свидетельствуют о разрушении исходных иминовых



комплексов лантанидов(III) в слабокислых средах. Так, рост релаксационной эффективности ( $R$ ) при pH 3,5-5 в тройных системах (рис. 2) свидетельствует о высвобождении акваиона гадолиния. Наиболее вероятной причиной разрушения исходного комплекса является включение иминового лиганда в полость каликсарена с образованием тройного соединения (рис. 1).

При переходе в нейтральные и слабощелочные среды в тройных системах, по аналогии с двойными, реализуется координация иона гадолиния по фенолятному ободу тиакаликсарена, однако переход на нижний обод происходит с небольшой разницей по pH для различных систем.

При этом в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах водного раствора смеси  $\text{La}(\text{dipy})_2(\text{NO}_3)_3$  и TCAS (1:1) сигналы протонов dipy сдвинуты в сильное поле относительно сигналов свободного  $\text{La}(\text{dipy})_2^{3+}$  и постоянны в интервале pH 5.4-7.7. Сдвиг сигналов 2,2'-дипиридила в сильное поле свидетельствует об экранировании протонов дипиридила ароматическими фрагментами TCAS в результате образования комплекса включения. В свою очередь, постоянство значений химсдвигов сигналов протонов dipy говорит об устойчивости подобных комплексов в области pH 5.4-7.7.



Из рис. 2 видно, что в тройных системах независимо от состава исходного иминового комплекса релаксационная эффективность при pH 7-8 близка к  $4000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Согласно ранее полученным данным, в этой области pH накапливаются частицы  $[\text{Gd}(\text{HX})]^{4-}$  со значением КРЭ  $4000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Таким образом, комплексные частицы, образующиеся в области pH 7-8, имеют в своем составе фрагмент  $[\text{Gd}(\text{HX})]^{4-}$ . Это, в свою очередь, позволяет исключить возможность одновременной координации иминового лиганда к иону гадолиния(III), который связан с TCAS через фенольные группы. В таком случае релаксационная эффективность должна была бы существенно отличаться от КРЭ  $[\text{Gd}(\text{HX})]^{4-}$   $4000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

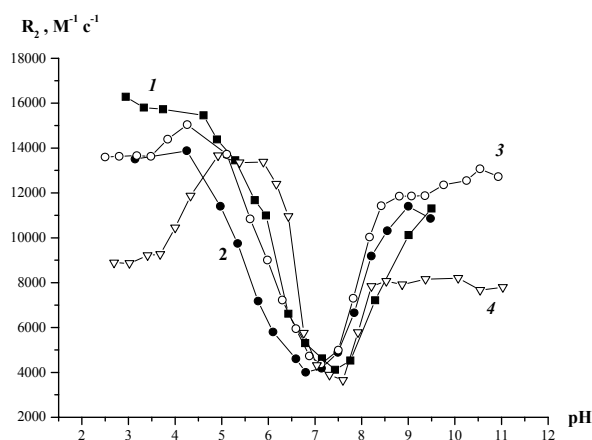
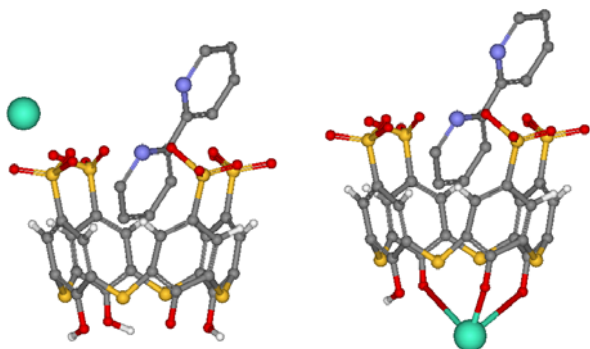


Рис. 2. Зависимость  $R_2$  в водных растворах  $\text{Gd}^{3+}$ - TCAS (1),  $[\text{Gd}(\text{dipy})_2]^{3+}$  - TCAS (2),  $[\text{Gd}(\text{phen})_2]^{3+}$  - TCAS (3),  $[\text{Gd}(\text{terpy})]^{3+}$  - TCAS (4) от pH,  $C_{\text{Gd}} = 0,1 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{TCAS}} = 0,15 \text{ mM}$ .

Итак, в области рН 2,5-8 нами установлено последовательное образование смешанных комплексов иминовый лиганд – TCAS –  $\text{Ln}^{3+}$  с участием анионов каликсарена разной степени протонирования. Молекула *dipy* включается в полость



каликсарена, в то время как координация иона гадолиния по сульфонатным группам сменяется переходом на нижний обод при увеличении рН. В обоих случаях каликсареновая платформа связывает и органический хромофор, и ион металла без реализации координационной связи между ними.

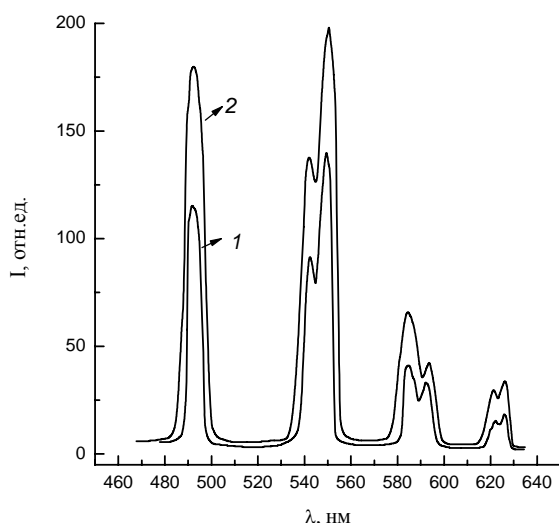


Рис. 3. Спектры люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$ -TCAS (1) и  $[\text{Tb}(\text{dipy})_2]^{3+}$ -TCAS (2):  $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм, рН=9.5,  $l=1$  см,  $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-6}$  М и  $C_{\text{TCAS}} = 5 \cdot 10^{-6}$  М.

Интенсивность 4f-люминесцентного сигнала комплекса, образующегося в системе  $[\text{Tb}(\text{dipy})_2]^{3+}$ -TCAS, заметно выше аналогичного параметра комплекса  $\text{Tb}^{3+}$ -TCAS (рис. 3). Это обусловлено присутствием 2,2'-дипиридила, включенного в полость TCAS, который выполняет роль дополнительной “фото-антенны” для люминесцирующего иона лантанида.

Координационно-насыщенные трис- и бис-хелаты кобальта(III). Представляло интерес изучить комплексообразование, а также фотофизические свойства TCAS- $\text{Ln}(\text{III})$  в присутствии кинетически инертных металлокомплексов кобальта(III). На рис. 4 и 5 приведены зависимости ре-

релаксационной эффективности от рН в тройных и двойных системах соответственно. Как следует из полученных данных, в присутствии металлокомплексов  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$  в тройных системах наблюдается заметный сдвиг магнитнорелаксационных зависимостей в кислую область по сравнению с двойной системой  $\text{Gd}(\text{III})$  - TCAS. Присутствие эквимольных количеств  $[\text{Co}(\text{His})_2]^+$  практически не оказывает влияния на зависимость релаксационной эффективности от рН. Совершенно иной характер зависимости R от рН наблюдается для комплекса  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$ . Принимая во внимание сродство иона гадолиния к оксалат-аниону,

можно предположить, что комплексообразование в данной тройной системе осложняется связыванием иона гадолиния с комплексом  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$  через оксалат-анион.

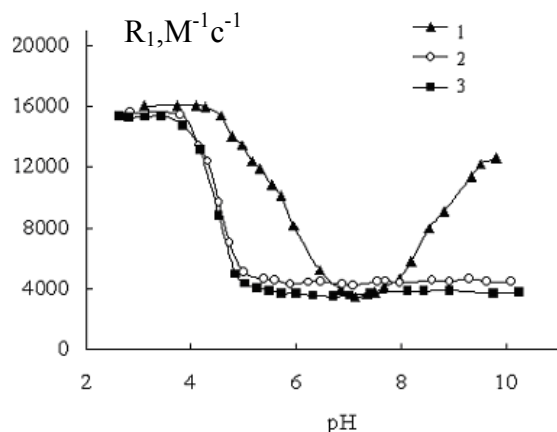


Рис. 4. Зависимость  $R_1$  от pH в системах TCAS - Gd (1), TCAS - Gd -  $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_3$  (0.3 мМ) (2), TCAS - Gd -  $[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3$  (0.3 мМ) (3),  $C_{\text{Gd}} = 0.2$  мМ,  $C_{\text{TCAS}} = 0.3$  мМ.

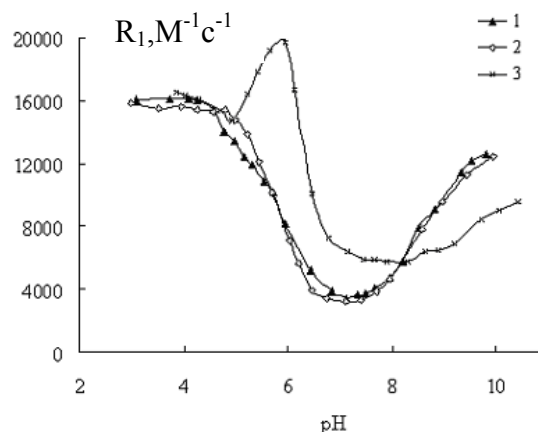


Рис. 5. Зависимость  $R_1$  от pH в системах TCAS - Gd (1), TCAS - Gd -  $[\text{Co}(\text{His})_2]\text{ClO}_4$  (0.3 мМ) (2), TCAS - Gd -  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Ox}]\text{Cl}$  (0.3 мМ) (3),  $C_{\text{Gd}} = 0.2$  мМ,  $C_{\text{TCAS}} = 0.3$  мМ.

Ранее было установлено, что внешнесферное связывание комплексов  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$  с TCAS осуществляется по инклюзивному типу. При включении этих комплексов в полость макроцикла наблюдается эффективное связывание иона гадолиния по нижнему фенолятному ободу, о чем свидетельствует сдвиг зависимостей релаксационной эффективности от pH в кислую область при переходе от двойной Gd(III)- TCAS к соответствующим тройным системам. Наиболее вероятной причиной этого является реализация определенной предорганизации фенольных групп за счет включения молекул гостя в полость макроцикла.

Схема 1 иллюстрирует как меняется предорганизация фенольных групп нижнего обода при переходе от конуса ( $C_{4v}$ ) к уплощенному конусу ( $C_{2v}$ ).

В то же время, в соответствии с литературными данными,  $[\text{Co}(\text{His})_2]^+$  взаимодействует с TCAS по ионно-парному

типу. Этот металлокомплекс не погружается в полость макроцикла, что проявляется в отсутствии влияния добавок  $[\text{Co}(\text{His})_2]^+$  на взаимодействие Gd(III) – TCAS по данным ЯМрелаксации (рис.5).

Увеличение концентраций компонентов приводит к выпадению в нейтральной области pH осадка, который по данным элементного анализа согласуется со сле-

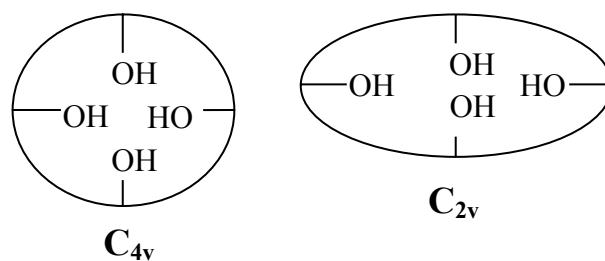


Схема 1.

дующей формулой гетероядерного ассоциата  $C_{54}H_{34}N_6O_{16}S_8CoGdNa(H_2O)_{16}$ , что свидетельствует о стехиометрическом соотношении компонентов  $[Co(dipy)_3]^{3+} : Gd(III) : TCAS = 1:1:1$ .

Наличие более низких по энергии вакантных уровней иона d-металла является предпосылкой “стекания” энергии с излучающего уровня Tb(III). Тушение люминесценции комплекса Tb(III) – TCAS при добавлении эквимольного количества трисдипиридилата Co(III) (рис.6) свидетельствует о том, что TCAS выполняет функции платформы, связывающей и комплекс кобальта(III), и люминесцирующий центр.

Резкий подъем кривой тушения люминесценции тербиевого центра от концентрации  $[Co(dipy)_3]^{3+}$  в координатах Штерна-Фольмера (рис. 7) иллюстрирует образование так называемого “темного” комплекса, в котором тушение люминесценции тербиевого центра является следствием эффективного переноса энергии Tb(III) → Co(III).

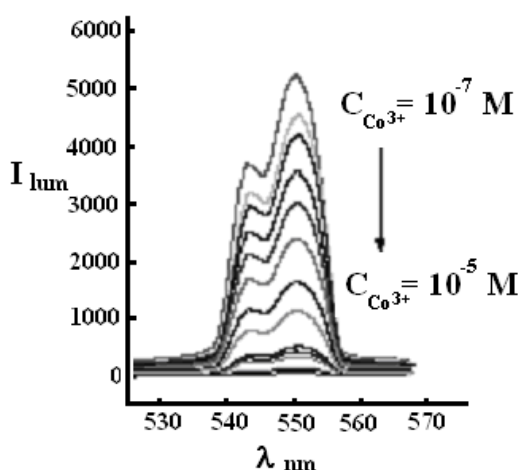


Рис. 6. Изменение спектра люминесценции комплекса Tb(III)-TCAS в присутствии  $Co(dipy)_3ClO_4$  ( $C_{Tb} = 5 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{TCAS} = 1 \cdot 10^{-5}$  M,  $C_{Co} = 1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$  M, pH=8.5,  $\lambda_{возб.} = 330$  nm).

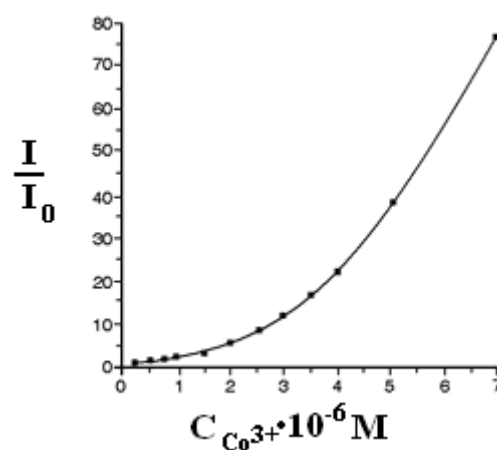


Рис. 7. Кривая тушения люминесценции тербиевого центра от концентрации  $[Co(dipy)_3]^{3+}$  в координатах Штерна-Фольмера.

Трисдипиридилатный комплекс цинка(II). Zn(II) имеет полностью заполненную электронную конфигурацию  $d^{10}$ , поэтому, в отличие от кобальта(III), не способен принимать энергию на свои электронные подуровни. Однако обнаружилось, что добавление уже половины эквивалента трисдипиридилатного комплекса цинка(II) по отношению к TCAS приводит к уменьшению интенсивности тербиевой люминесценции в два раза.

Магнитно-релаксационный эксперимент показал сдвиг зависимости R от pH в более кислую область, аналогичный наблюдаемому для системы с участием трисдипиридилата кобальта(III) (рис.8).

Однако в области pH от 7 до 8 кривая проходит на 1000 единиц выше по сравнению с аналогичной зависимостью Gd(III)-TCAS. Увеличение концентрации трисдипиридилата цинка в полтора раза по отношению к TCAS приводит к дальнейшему подъему релаксационной кривой. Этот факт можно интерпретировать с точки зрения образования комплексных частиц, КРЭ которых выше КРЭ комплекса  $[Gd(HX)]^{4-}$ .

Для того чтобы детализировать происходящие в данной многокомпонентной системе взаимодействия, был проведен ЯМР-эксперимент. Согласно ЯМР данным, в присутствии  $[Zn(dipy)_3]^{2+}$  вместо одного сигнала ароматического протона TCAS, характерного для конформации *конус* с симметрией  $C_{4v}$  наблюдаются три сигнала: при 7,56 м.д. и 8,48 м.д. (характерные для конформации *1,2-альтернат*), и один сигнал 8,05 м.д. (характерный для конформации *конус* (рис. 9)).

Интересно, что существенные изменения претерпевают и сигналы дипиридиловых протонов  $[Zn(dipy)_3]^{2+}$ . Так, наблюдаются два набора сигналов протонов 2,2'-

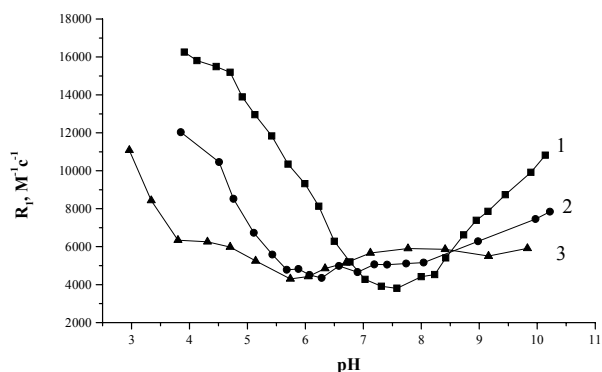


Рис.8. Зависимость релаксационности  $R_1$  от pH в бинарной TCAS-Gd (1) и тройной системах TCAS-Gd- $[Zn(dipy)_3]^{2+}$  (1 экв. по отношению к TCAS) (2), TCAS-Gd- $[Zn(dipy)_3]^{2+}$  (1,5 экв. по отношению к TCAS) (3),  $C_{Gd}=0.2$  mM,  $C_{TCAS}=0.3$  mM.

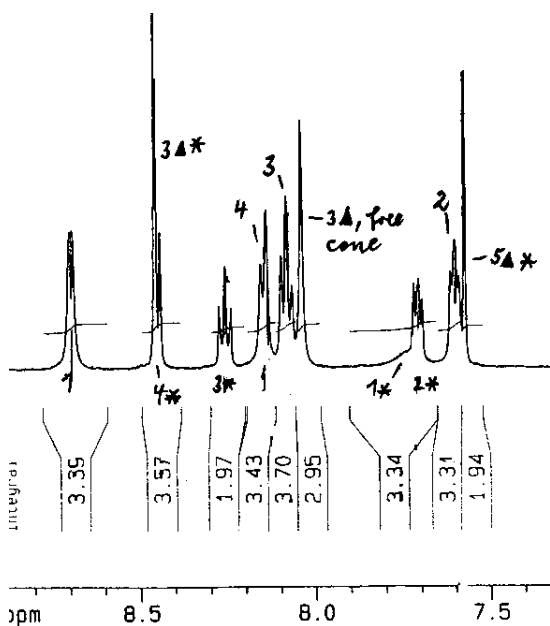
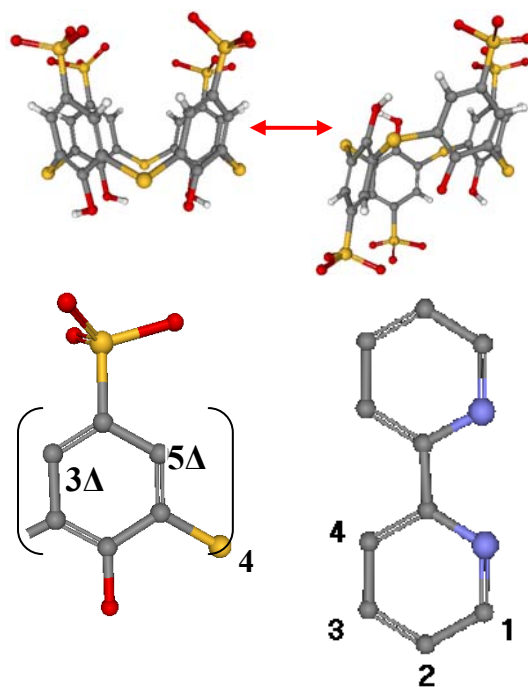


Рис. 9. Ароматическая область  $^1H$  ЯМР спектра смеси  $[Zn(dipy)_3]^{2+}$  и TCAS.



дипиридила. Один набор сигналов (1, 2, 3, 4) можно отнести к свободному 2,2'-дипиридилу, который возникает в результате диссоциации лабильного  $[\text{Zn}(\text{dipy})_3]^{2+}$ . Второй набор сигналов (1\*, 2\*, 3\*, 4\*) относится к 2,2'-дипиридилу, связанному с ионом цинка и одновременно с TCAS в конформации *1,2-альтернат*.

Доказательством этого являются данные NOE-спектроскопии (рис. 10), свидетельствующие о пространственной близости протонов 2\* и 3\* трисдипиридилата цинка(II) к протонам 3Δ\* и 5Δ\* *1,2-альтерната* TCAS, а также коэффициенты диффузии (DOSY спектр, рис. 11) молекул TCAS и  $[\text{Zn}(\text{dipy})_3]^{2+}$  в растворах их эквимольной смеси. Из рис. 11 следует, что пиридилатный комплекс цинка(II) имеет тот же коэффициент диффузии, что и *1,2-альтернат* TCAS, в то же время в системе присутствуют и свободные молекулы 2,2-дипиридила.

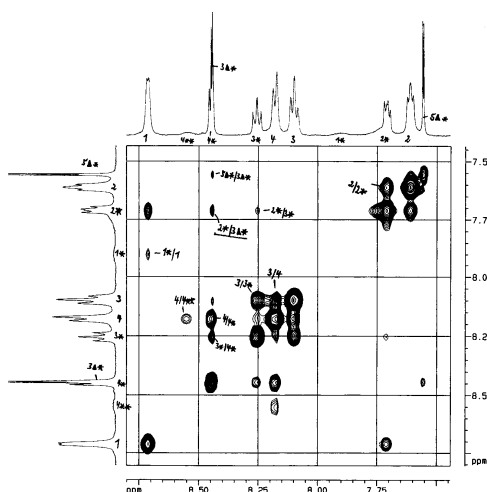


Рис. 10. Данные NOE спектроскопии в системе TCAS –  $[\text{Zn}(\text{dipy})_3]^{2+}$  в водно-метанольном растворе.

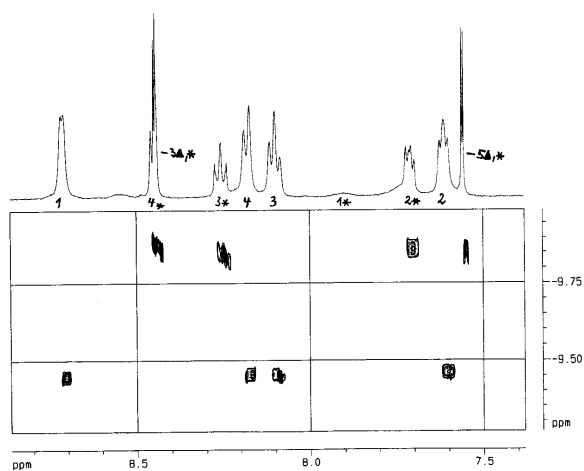
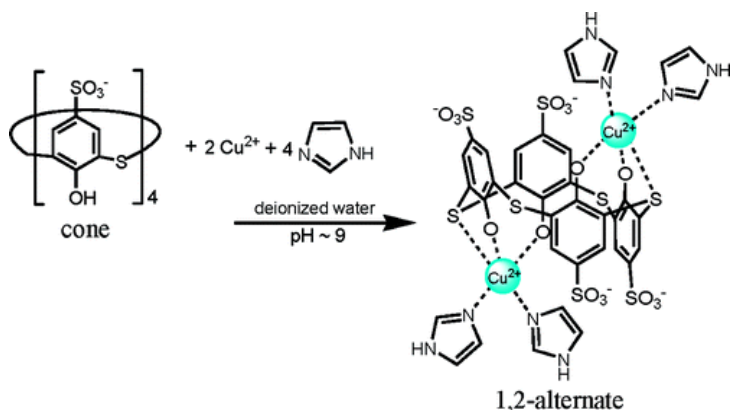


Рис.11. DOSY спектр системы TCAS- $[\text{Zn}(\text{dipy})_3]^{2+}$ .



Анализ литературных данных позволяет предложить в качестве наиболее вероятной структуру, в которой два цинковых металло-комплекса связаны внутрисферно с *1,2-альтернатом* TCAS, по аналогии с тем, что имеет место в системе имидазол – TCAS – Cu(II).

В пользу этого говорит анализ интегральных интенсивностей пиков протонов 2,2'-дипиридила и *1,2-альтерната* TCAS, который согласуется со стехиометрией  $[\text{Zn}(\text{dipy})_3]^{2+} : 1,2\text{-альтернат TCAS} = 2:1$ .

## 2. Люминесцентные свойства лантанидных комплексов на основе сульфонатного тиакаликс[4]арена в системах ПАВ – TCAS – Ln(III)

Введение органического хромофора не является единственным методом повышения интенсивности люминесценции. Известно явление увеличения люминесценции комплексов лантанидов в присутствии различных ПАВ.

Присутствие TX100 практически не влияет на pH-зависимость скорости релаксации в системе Gd(III)-TCAS, и только в кислых средах наблюдается различие в ходе кривых зависимостей  $R$  от pH (рис.12). Это обусловлено снижением вращательной способности акваиона гадолиния, внешнеферно связанного с сульфогруппами TCAS, в окружении оксиэтильных звеньев TX100.

Сульфонатные группы анионогенного ПАВ додецилсульфата натрия, составляющие поверхность мицеллы, являются конкурентами сульфонатных групп тиакаликсарена. Ион гадолиния предпочтительнее располагается на поверхности мицеллы анионогенного ПАВ, вследствие чего переход на нижний обод макроцикла затруднен, на графике это выглядит как смещение магнитно-релаксационной кривой в более щелочную область (рис.13).

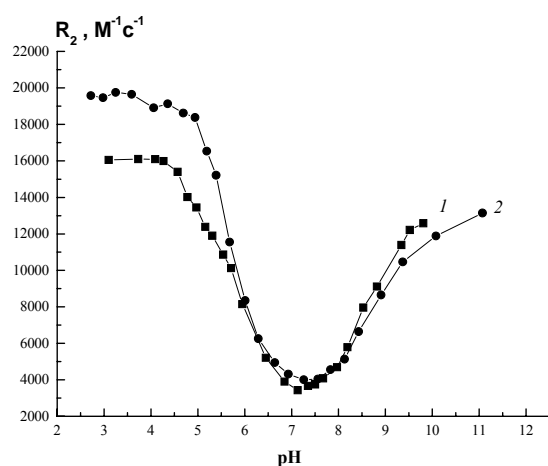


Рис. 12. Зависимость  $R_2$  от pH в системах Gd(III)-TCAS (1), Gd(III)-TCAS-TX100 (2);  $C_{Gd} = 0.2 \cdot mM$ ,  $C_{TCAS} = 0.3 \cdot mM$ ,  $C_{TX100} = 10.0 \cdot mM$ .

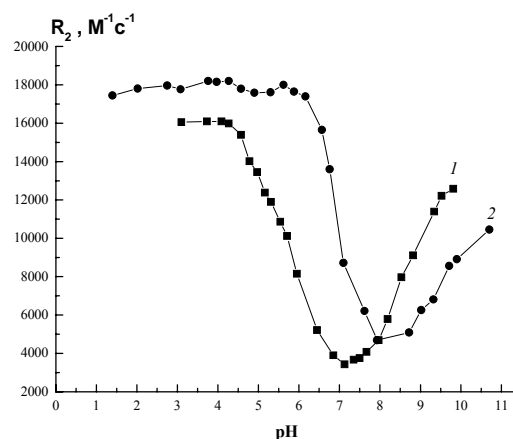


Рис.13. Зависимость  $R_2$  от pH в системах Gd(III)-TCAS (1), Gd(III) – TCAS – SDS (2);  $C_{Gd} = 0.2 \cdot mM$ ,  $C_{TCAS} = 0.3 \cdot mM$ ,  $C_{SDS} = 20.0 \cdot mM$ .

В случае к-ПАВ, кривые зависимостей  $R$  от pH смещаются в более кислую область (рис.14). Это свидетельствует о стабилизации комплекса гадолиния с тиакаликсареном за счет взаимодействия его с агрегатами к-ПАВ.

В присутствии к-ПАВ нами зафиксировано увеличение интенсивности люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ) комплекса Tb(III)-TCAS (табл. 2). Наибольшее увеличение  $I_{\text{люм}}$  наблюдается в присутствии Ethon при концентрации, равной ККМ. Добавки а-ПАВ и н-ПАВ практически не влияют на люминесценцию исследуемого комплекса.

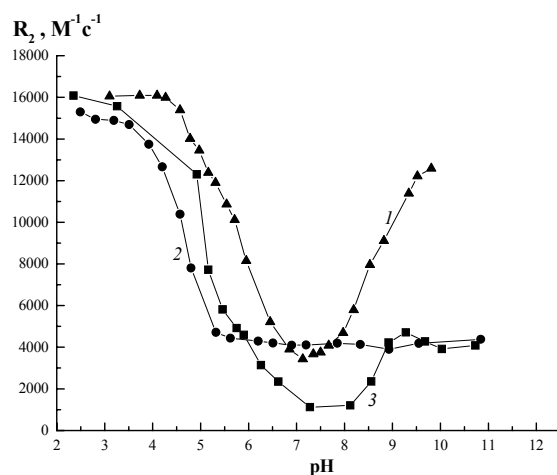


Рис.14. Зависимость молярной скорости спин-спиновой релаксации ( $R_2$ ) от pH: система Gd(III) – TCAS (1), Gd(III) – TCAS – CPyB (2), Gd(III) – TCAS – CTAB(3);  $C_{Gd} = 0.2$  mM,  $C_{TCAS} = 0.3$  mM,  $C_{CPyB, CTAB} = 1,2$  mM.

Табл. 2. Изменение интенсивности люминесценции комплексов тербия(III) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном в присутствии ПАВ при pH 9.

ПАВ	$C_{ПАВ} > KKM$	$C_{ПАВ} = KKM$	$C_{ПАВ} < KKM$
Ethon	3,2	3,6	1,5
CTAB	2,4	2,8	1,8
CPyB	2,1	2,4	1,2
SDS	0,9	1,0	1,1
TX-100	1,1	1,0	1,1
Twin-85	1,1	1,1	1,0

\*Интенсивность люминесценции комплексов Tb – TCAS ( $I_{люм}$ ) принята за 1.0

Увеличение  $I_{люм}$  комплексов объясняется как электростатическим взаимодействием противоположно заряженных групп лиганда и к-ПАВ с образованием ассоциатов стехиометрического состава, так и солубилизацией люминесцирующих комплексов в мицеллы к-ПАВ. В домицеллярных растворах было найдено соотношение компонентов в комплексах Tb : TCAS : к-ПАВ, равное 1:1:1 для Ethon и CPyB и 1:1:2 для CTAB.

Таким образом, на основании магнитно-релаксационных и люминесцентных данных показано, что электростатическое притяжение между сульфонатными группами люминесцирующего комплекса Tb-TCAS и к-ПАВ при концентрациях последнего ниже ККМ приводит к образованию ассоциатов стехиометрического состава, характеризующихся более интенсивной люминесценцией, чем исходный комплекс. Включение люминесцирующего комплекса в мицеллярные агрегаты к-ПАВ приводит к еще более интенсивной люминесценции.



### 3. Экстракция в точке помутнения(ЭТП)

Особенностью мицеллярных растворов является возможность разделения фаз за счет внешнего воздействия, в частности, при нагревании. При этом мицеллярные растворы разделяются на две изотропные фазы. Это свойство мицеллярных растворов послужило основой для разработки экологически безопасных методик экстракции различных молекул и ионов из водных растворов.

В системах ион лантанида(III) – Triton X100 наблюдается экстракция в области pH 6, эффективность которой достигает практически 100-процентного значения при pH 7 (рис. 15). Учитывая значения констант гидролиза ионов лантанидов, очевидно, что в данных концентрационных условиях увеличение степени мицеллярной экстракции при pH>6 обусловлено сродством соответствующих гидроксокомплексов к коацерватной фазе.

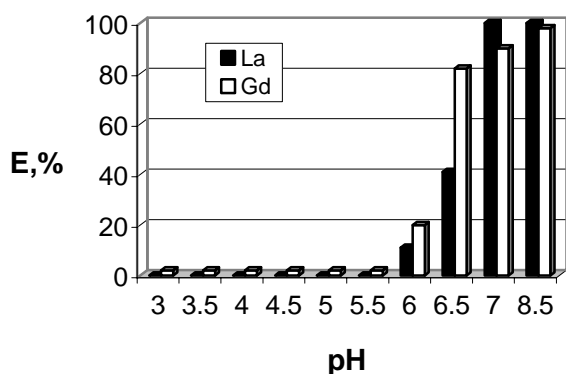


Рис. 15. Зависимость степени экстракции ионов Ln ( $C=0,17$  мМ) Triton X100 ( $C=20$  мМ) в отсутствие хелатирующего агента от pH среды.

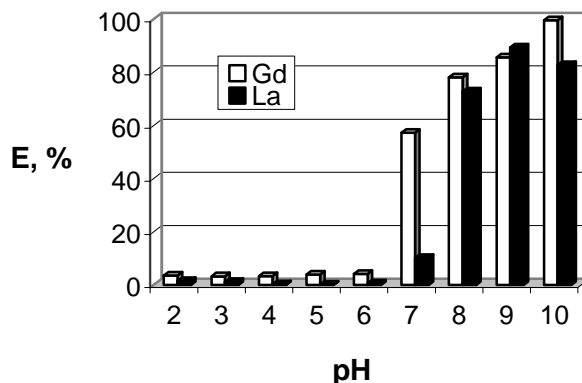


Рис. 16. Зависимость степени экстракции ионов Ln ( $C=0,17$  мМ) Triton X100 ( $C=20$  мМ) в присутствии SCA[4] ( $C=1$  мМ) от pH среды.

При использовании SCA[4] в качестве хелатирующего агента экстракция наблюдается, начиная с pH 7 (рис. 16), что, по нашему предположению, обусловлено экстракцией гидроксокомплексов. SCA[6] заметно повышает эффективность экстракции в слабокислых средах по сравнению с SCA[4] (рис. 17). По полученным данным в области pH 2-4 наиболее эффективно экстрагируются в мицеллярную фазу комплексы лантанидов с SCA[8] (рис. 18).

Наиболее эффективным экстрагентом в ряду изученных циклофановых хелатирующих агентов оказалась каликс[4]резорцинаренфосфоновая кислота (рис. 19), поскольку позволила добиться заметной (более 10%) экстракции уже при эквимольных соотношениях лиганд : металл.

Важной особенностью ЭТП с использованием SCA[6], SCA[8] и каликс[4]резорцинаренфосфоновой кислоты в слабощелочных средах является меньшая степень экстракции, по сравнению с системой TX100-Ln(III).

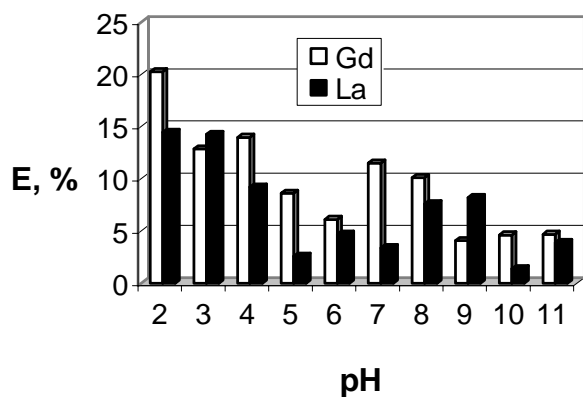


Рис. 17. Зависимость степени экстракции ионов Ln ( $C=0,17$  мМ) Triton X100 ( $C=20$  мМ) с использованием SCA[6] ( $C=1$  мМ) от pH среды.

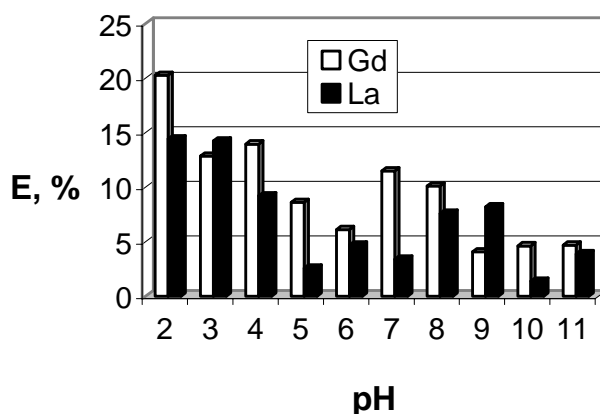


Рис. 18. Зависимость степени экстракции ионов Ln ( $C=0,17$  мМ) Triton X100 ( $C=20$  мМ) с использованием SCA[8] ( $C=1$  мМ) от pH среды.

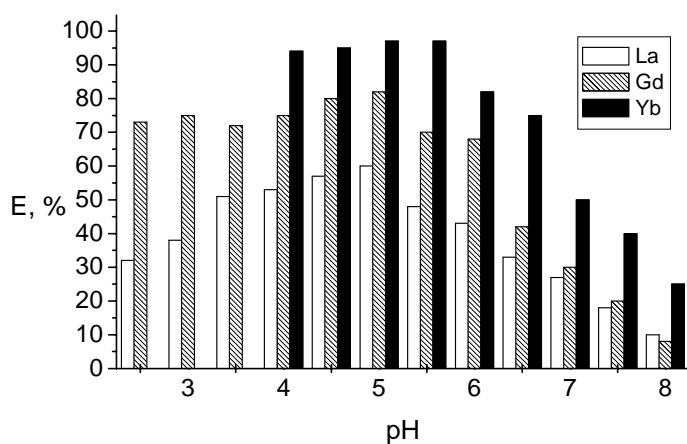


Рис. 19. Степень экстракции ионов La(III), Gd(III) and Yb(III) ( $C=0,17$  мМ) Triton X100 ( $C=20$  мМ) с использованием каликс[4]резорцин-аренфосфоновой кислоты ( $C=0,4$  мМ) в зависимости от pH.

Табл. 3. Константы диссоциации\* *n*-сульфонатокаликс[*n*]аренов в водной и мицеллярной ( $C_{TX100}=20$  мМ) средах.

	Среда	pK <sub>4</sub>	pK <sub>5</sub>	pK <sub>6</sub>	pK <sub>7</sub>	pK <sub>8</sub>	pK <sub>9</sub>	pK <sub>10</sub>	pK <sub>11</sub>
SCA[4]	водная		3,5±0,1	10,2±0,2					
	р-р TX100	1,7±0,1	3,6±0,1	5,9±0,2	8,6±0,2	10,0±0,3			
SCA[6]	водная			1,9±0,1	3,7±0,1	5,9±0,2	11,0±0,3		
	р-р TX100			2,7±0,1	3,9±0,1	6,1±0,2	9,3±0,3	10,6±0,3	
SCA[8]	водная				4,0±0,1	5,4±0,1	8,1±0,2	10,0±0,2	11,0±0,3
	р-р TX100				4,2±0,1	5,7±0,1	8,4±0,2	10,3±0,2	10,3±0,3

\*- для растворов ПАВ здесь и далее приведены значения кажущихся констант.

По изменению констант диссоциации изучаемых макроциклических лигандов при переходе от водных растворов к мицеллярным можно судить о том, какие ионные формы преимущественно сольбилизируются в мицеллярную псевдофазу.

Наибольшее влияние добавок *n*-ПАВ на кислотность SCA[4] свидетельствует о его более эффективной сольбилизации в мицеллы *n*-ПАВ по сравнению с SCA[6] и SCA[8]. Вероятно, по этой же причине отсутствует экстракция ионов Ln(III) с применением SCA[4] в слабокислых средах.

При титровании водного раствора *n*-сульфонатокаликс[4]арена, содержащего гадолиний(III), обнаруживается буферная область при pH 6.5-7.0 (рис. 20), соответствующая как образованию комплексов с SCA[4], так и накоплению гидроксокомплексов гадолиния. В мицеллярном растворе буферная область расширяется, что можно отнести за счет стабилизации гидроксокомплексов, поскольку, в соответствии с ранее полученными нами данными, гидроксокомплексы лантанидов обнаруживают значительное сродство к мицеллярной псевдофазе.

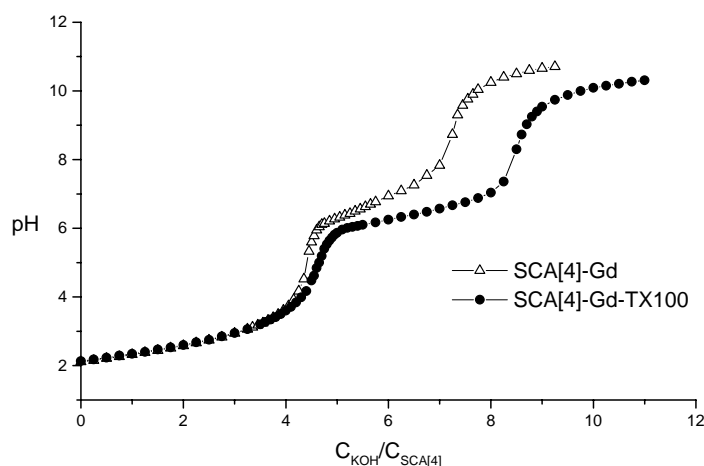


Рис. 20. Зависимость pH от количества эквивалентов добавленной щелочи KOH ( $C_{\text{KOH}}/C_{\text{SCA}[4]}$ ) к раствору SCA[4]-Gd в воде и растворе TX100.

Значения констант образования комплексов  $\text{Gd}^{3+}$  с SCA[6] и SCA[8] приведены в таблицах 4 и 5. По приведенным данным в слабощелочных средах происходит накопление высокозаряженных комплексов, которые, по данным ЭТП, не экстрагируются из водной фазы, поскольку не сольбилизируются в мицеллярную псевдофазу.

Табл. 4. Константы образования комплексов  $Gd^{3+}$  с SCA[6].

Среда	$[GdH_5L]^{-4}$	$[GdH_4L]^{-5}$	$[GdH_3L]^{-6}$	$[GdH_2L]^{-7}$	$[GdHL]^{-8}$	$[Gd(HL)OH]^{-9}$
водная	$-5,27 \pm 0,10$	$-10,08 \pm 0,15$	$-17,65 \pm 0,20$	$-25,25 \pm 0,25$	$-33,95 \pm 0,30$	$-43,62 \pm 0,35$
р-р TX100	-*	$-11,04 \pm 0,15$	-*	$-23,97 \pm 0,25$	-*	$-37,98 \pm 0,35$

\* - здесь и далее - накопление указанных комплексных форм менее 15%

Табл. 5. Константы образования комплексов  $Gd^{3+}$  с SCA[8].

Среда	$[Gd_2H_6L]^{-4}$	$[Gd_2H_5L]^{-5}$	$[Gd_2H_4L]^{-6}$	$[Gd_2H_3L]^{-7}$
водная	$-22,04 \pm 0,15$	$-32,20 \pm 0,20$	$-42,74 \pm 0,30$	-*
р-р TX100	$-22,40 \pm 0,15$	$-31,59 \pm 0,20$	$-42,35 \pm 0,30$	$-52,66 \pm 0,35$

Экспериментально наблюдаемое понижение степени экстракции в слабощелочных средах для каликс[4]резорцинаренфосфоновой кислоты может быть объяснено по аналогии с соответствующими комплексами SCA[6] и SCA[8].

Обобщая приведенные данные, можно сделать вывод, что сродство к мицеллам ПАВ, а, следовательно, и эффективность ЭТП, зависит от заряда экстрагируемого комплекса и его протонодонорности.

## Выводы

1. Совокупностью методов ЯМрелаксации, электронной и эмиссионной спектроскопии доказано, что взаимодействие с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном приводит к разрушению комплексов лантанидов с 2,2'-дипиридилем, 1,10-фенантролином и терпиридилем вследствие образования тройных органо-неорганических комплексов, в которых каликсареновая платформа связывает и органический хромофор, и ион металла без реализации координационной связи между ними. При анализе люминесцентных свойств образующегося комплекса сделан вывод о сенсibiliзирующем эффекте 2,2'-дипиридила, включенного в полость *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена на эмиссионные свойства иона тербия.

2. Изучены закономерности образования в растворах и получен гетерометаллический внешнесферный ассоциат  $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$  с комплексом *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен - Tb(III), в котором тиакаликс[4]арен является платформой, связывающей два металлоцентра. По люминесцентным данным доказан эффективный обмен энергии между металлоцентрами, приводящий к полному тушению люминесценции иона тербия.

3. На основании магнитно-релаксационных и люминесцентных данных найдены концентрационные условия солюбилизации комплексов Gd(III) и Tb(III) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном в мицеллы катионогенных ПАВ. Показано, что солюбилизация в мицеллярную псевдофазу является способом дополнительной сенсibiliзации люминесценции иона тербия в составе комплекса с каликсареном.

4. Обнаружено тушение люминесценции тербиевого центра при добавлении трис-дипиридилата цинка в водный и водно-метанольный растворы комплекса Tb(III) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном. Вероятно, это обусловлено разрушением каликсаренового комплекса Tb(III) за счет смены конформации конуса *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена в 1,2-альтернат, чему благоприятствует координация двух эквивалентов частично диссоциированных форм трис-дипиридилата цинка.

5. Из сопоставления данных мицеллярной экстракции ионов La(III), Gd(III) с каликс[4,6,8]аренами и каликсрезорцинаренфосфоновой кислотой сделан вывод о том, что наиболее эффективно в мицеллярную фазу Triton X100 экстрагируются комплексы, образующиеся в слабокислых средах, имеющие высокую протонодonorность. В нейтральной и слабощелочной областях, наоборот, наиболее эффективная экстракция наблюдается без использования хелатирующего агента, поскольку высокий отрицательный заряд комплексов, образующихся в данной области pH препятствует их экстракции.

### Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Mustafina A. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with watersoluble calixarenes as added chelating agents / A. Mustafina, J. Elistratova, A. Burilov, I. Knyazeva, R. Zairov, R. Amirov, S. Solovieva, A. Konovalov // *Talanta*. – 2006. – Vol. 68. – P.863-868.
2. Mustafina A.R. The outer-sphere association of p-sulfonatocalix[4]arene with some Co(III) complexes: the effect on their redox activity in aqueous solutions / A.R. Mustafina, V.G. Shtyrin, L.Ya. Zakharova, V.V. Skripacheva, R.R. Zairov, S.E. Solov'eva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*. – 2007. – Vol.59, N.1-2. – P. 25-32.
3. Коровин Ю.В. Спектрально-люминесцентные и магнитно-релаксационные свойства лантанид-п-сульфонатокаликс[4]аренов в водных растворах поверхностно-активных веществ / Ю.В. Коровин, Н.В. Русакова, С.С. Кость, А.Р. Мустафина, Р.Р. Амиров, Р.Р. Заиров, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // *Известия АН: Серия Химическая*. – 2008. – № 3. – С. 555-560.
4. Федоренко С.В. Взаимодействие гетероароматических хромофоров с лантанидными комплексами п-сульфонатокаликс[4]арена / С.В. Федоренко, А.Р. Мустафина, Р.Р. Амиров, Р.Р. Заиров, А.Т. Губайдуллин, О.Д. Коновалова, Н.В. Русакова, С.С. Кость, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // *Известия АН: Серия Химическая*. – 2008. – № 9. – С. 1871-1878.
5. Skripacheva, V. Heterometallic CoIII–LnIII (Ln = Gd, Tb, Dy) Complexes on a p-Sulfonatocalix[4]arene Platform Exhibiting Redox-Switchable Metal-to-Metal Energy Transfer / A. Mustafina, N. Rusakova, V. Yanilkin, N. Nastapova, R. Amirov, V. Burilov, R. Zairov, S. Kost, S. Solovieva, Y. Korovin, I. Antipin, A. Konovalov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – № 25. – P. 3957–3963.
6. Заиров Р.Р. Экстракция в точке помутнения ионов лантанидов (III) с использованием п-сульфонатокаликс[n]аренов в качестве хелатирующих агентов / Р.Р. Заиров, Р.Р. Амиров, А.Р. Мустафина, Ю.Г.Елистратова, Л.М.Пилишкина, А.И. Коновалов // *Коллоидный журнал*. – 2009. – Т. 71, №1. – С.64-71.
7. Заиров Р.Р. Рецепторные и ионофорные свойства сульфонат- и фосфонатзамещенных каликс[4]резорцинаренов / Р.Р. Заиров, З.Т. Нугаева, Р.Р. Амиров, А.Р. Мустафина // *IV Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ "Материалы и технологии XXI века"*. – Тезисы докладов. – Казань, 2004. – С. 30.
8. Нугаева З.Т. Комплексы "гость-хозяин": влияние ионов металлов на рецепторные свойства макроциклических соединений / З.Т. Нугаева, Р.Р. Амиров, А.Р. Мустафина, Р.Р. Заиров, З.А. Сапрыкова // *XI Всероссийская конференция "Структура и ди-*

- намика молекулярных систем”. – Сборник тезисов, докладов и сообщений. – Йошкар-Ола, 2004. – С. 192.
9. Заиров Р.Р. Состояние ароматических субстратов в ультрамикрорегетерогенных средах / Р.Р. Заиров, А.Б. Зиятдинова // Итоговая научно-образовательная конференция студентов КГУ за 2005 г. – Сборник статей. – Казань, 2005. – С. 60.
  10. Mustafina A. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with watersoluble calixarenes as added chelating agents / A. Mustafina, J. Elistratova, A. Burilov, I. Knyazeva, R. Zairov, R. Amirov, S. Solovieva, A. Konovalov // XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds. – Book of Abstract. – Kazan, Russia, 2005. – P.41.
  11. Zairov R.R. Ternary organic-inorganic and heteronuclear calixarene-based complexes as a basis for switchable molecular devices. / R.R. Zairov, R.R. Amirov, S.E. Soloveva, A.R. Mustafina, V.V. Skripacheva // International Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology”. – Tuapse, Russia, 2006. – P. 41.
  12. Zairov R.R. Ternary organic-inorganic and heteronuclear calixarene-based complexes as a basis for switchable molecular devices / R.R. Zairov, R.R. Amirov, S.E. Solovieva, A.R. Mustafina, V.V. Skripacheva, Y.G. Elistratova // IV International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”. – Kazan, Russia, 2006. – P. 121.
  13. Заиров Р.Р. Гетероядерные комплексы на основе п-тетрасульфонатотиакаликс[4]арена как основа для создания молекулярных устройств / Р.Р. Заиров, О.Д. Коновалова, С.В. Федоренко, А.Р. Мустафина, А.И. Коновалов // XXIII Международная чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса, Украина, 2007. – С. 126.
  14. Коновалова О.Д. Взаимодействие бисдипиридилов лантанидов с п-тетрасульфонатотиакаликс[4]ареном как основа для разработки люминесцентных комплексов различной структуры / О.Д. Коновалова, Р.Р. Заиров, С.В. Федоренко, А.Р. Мустафина, А.И. Коновалов // XXIII Международная чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса, Украина, 2007. – С. 451-452.
  15. Кость С.С. Спектрально-люминесцентные свойства f-d-комплексов на основе п-тетрасульфонатотиакаликс[4]арена / С.С. Кость, А.Р. Мустафина, Н.В. Русакова, Р.Р. Заиров, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, Ю.В. Коровин // XXIII Международная чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса, Украина, 2007. – С. 465.
  16. Fedorenko S.V. The formation of ternary complexes polypyridine-ion lanthanides-p-sulfonatothiocalix[4]arene in aqueous solutions / S.V. Fedorenko, A.R. Mustafina, R.R. Zairov, A.U. Ucharova, O.D. Konovalova, A.T. Gubaidullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Тезисы докладов. – Москва, 2007. – Т.5. – С. 74.